

**ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ
НЕЭКСТРАКЦИОННОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИИ
НЕФТИ И НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ**

**Ю.А. Гаврилов, старший научный сотрудник, И.В. Плетнева[@],
научный сотрудник, Е.Н. Силкина, инженер-исследователь**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Москва, 119991 Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: inna.pletneva1@yandex.ru

В статье приведены экспериментальные результаты по определению основных эксплуатационных характеристик растворов металлокомплексных катализаторов неэкстракционной окислительной демеркаптанализации природных углеводородов и продуктов их переработки. Определено влияние режима синтеза и состава раствора катализатора на вязкость, температуру потери текучести, поверхностное натяжение и коррозионные свойства. Изучено влияние длительности и режимов хранения на активность катализаторов в реакции окисления сероводорода и легких меркаптанов (метил-, этилмеркаптан) в нефти и нефтепродуктах.

Ключевые слова: демеркаптанализация, окисление, металлокомплексный катализатор, вязкость, коррозионная активность, сероводород.

**OPERATIONAL PROPERTIES OF CATALYSTS FOR NON-EXTRACTIVE
OXIDATIVE DEMERCAPTANIZATION OF OIL AND PETROLEUM FRACTIONS**

Yu.A. Gavrillov, I.V. Pletneva[@], E.N. Silkina

*N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: inna.pletneva1@yandex.ru

The results of identification of the main operational properties of metallocomplex catalysts solutions for non-extractive oxidative sweetening of natural hydrocarbons and their products are provided in this article. These catalysts allow carrying out the catalytic oxidation of hydrogen sulfide and mercaptans in hydrocarbon media directly. This method allows to exclude from the technological cycle the need to use large volumes of extracting agents (aqueous alkaline solutions), which greatly simplifies the purification technology and eliminates the stage of recycling sulfur-alkaline waste. These catalysts are oxidizing systems, which can have a negative impact on their storage and use. Therefore, it was necessary to determine the influence of the synthesis conditions and the composition of the catalyst solution on viscosity, pour point, surface tension and corrosion properties. The impact of storage duration and its conditions on the catalysts activity in the oxidation of H₂S and light mercaptans in oil and oil products was studied. The results showed that the catalytic systems based on copper salts and amino alcohols correspond to the requirements for industrial applications.

Keywords: demercaptanization, oxidation, metallocomplex catalysts, viscosity, corrosivity, hydrogen sulfide.

Дезодорация сырой нефти, т.е. очистка от сероводорода и легких метил-, этилмеркаптанов, осуществляющаяся их удалением или переводом в нетоксичные

формы – обязательная стадия нефтеподготовки. Так, по ГОСТ 51858-2002^[1] содержание сероводорода и легких меркаптанов для нефти первой группы качества

^[1] ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия. М.: Госстандарт России, 2002. 14 с.

не должно превышать 20 и 40 ppm соответственно. Современные требования европейских стандартов по содержанию сероводорода в мазуте значительно жестче, его содержание не должно превышать 2 ppm, что также требует проведения дополнительной очистки при получении товарного продукта.

Методы удаления легких сернистых примесей можно условно разделить на физические и химические. В настоящее время в нефтяной промышленности предпочтение отдается химическим методам, которые представляют собой две основные группы: реагентные и окислительные. Действие реагентов-нейтрализаторов сероводорода и легких меркаптанов основано на стехиометрическом координационном взаимодействии органических оснований (амины, аминспирты, аминокислоты) с сульфгидрильными группами, либо на ковалентном взаимодействии последних с альдегидами, продуктами их взаимодействия с аминами, триаминами и др.

Другим широко применяемым в промышленности методом является окислительная щелочная демеркаптанация. Он основан на экстракционном извлечении сернистых примесей водно-щелочными растворами с последующей регенерацией основания в результате окисления образующихся сульфидов и меркаптидов кислородом воздуха в присутствии фталоцианинов кобальта. Возможны варианты гомогенного и гетерогенного катализа. Несмотря на свою эффективность, этот метод имеет существенные недостатки, связанные с образованием больших объемов высокотоксичных отходов (сернисто-щелочных стоков), а также со сложностью применения при демеркаптанации тяжелых нефтяных фракций (мазут) из-за эмульгирования водно-щелочных растворов и трудности их отделения от этих фракций.

Другим окислительным методом, не включающим стадию экстракции, является окисление сероводорода и меркаптанов до элементной серы, ди- и полисульфидов кислородом воздуха непосредственно в углеводородных средах в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе солей металлов переменной валентности. В работах [1, 2] было показано, что такие каталитические системы являются эффективными и могут применяться для проведения неэкстракционной демеркаптанации нефти, газового конденсата и высоковязких нефтяных фракций. В то же время, высокая активность катализаторов не является единственным условием их промышленного применения. Катализаторы должны отвечать определенным эксплуатационным характеристикам: иметь удовлетворительную совместимость с углеводородными средами, обладать низкой коррозионной активностью (а точнее, ее отсутствием), удовлетворительными реологическими свойствами, длительным (не менее 1 года) временем сохранения исходной ката-

литической активности в широком интервале температур хранения, быть негорючими, не иметь высокой токсичности и соответствовать III классу опасности и выше.

Экспериментальная часть

Водорастворимые катализаторы получали взаимодействием заданных количеств сульфата меди (copper(II) sulfate pentahydrate, $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, 99+%, Sigma-Aldrich) и ацетата меди(II) моногидрата (copper(II) acetate monohydrate, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \times \text{H}_2\text{O}$, 98+%, Sigma-Aldrich) с моноэтаноламином (МЭА, 2-аминоэтанол, о.с.ч., «Лаверна») или водным раствором МЭА/вода при температуре 40°C и постоянном перемешивании в атмосфере воздуха. Перечисленные реагенты не подвергались дополнительной очистке. Для улучшения совместимости с углеводородами использовали неионогенный ПАВ – диэтаноламид жирных кислот кокосового масла. Полученный катализатор К-2 содержал 10% мас. $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, 8% мас. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \times \text{H}_2\text{O}$, 20% мас. H_2O , 62% мас. МЭА. ПАВ вводили из расчета 0.75 г на 100 г катализатора. Катализаторы с содержанием солей металлов 10% мас. и менее получали разбавлением катализатора К-2 заданным количеством раствора МЭА/вода.

Для приготовления катализаторов на основе хлорида меди использовали хлорид меди(I) (copper(I) chloride purified, 99+%, Sigma-Aldrich), дополнительно очищенный от следов оксихлоридов меди по известной методике [3], и хранили в атмосфере очищенного и обескислороженного аргона. В качестве азотсодержащего лиганда использовали также моноэтаноламин, который перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 70-71°C. Для снижения поверхностного натяжения использовали выше описанный ПАВ. Каталитические системы на основе CuCl(I) получали гетерогенно-гетерофазным окислением кислородом в среде МЭА или МЭА/деионизированная вода при температуре 30°C, постоянном перемешивании и давлении 1 атм. Протекание реакции контролировали по изменению давления кислорода в калиброванной емкости, момент прекращения поглощения кислорода принимали за окончание реакции. В результате получали подвижную жидкость синего цвета.

Испытания катализаторов проводили по методике, подробно описанной в [1, 2].

Измерение поверхностного натяжения растворов катализаторов и исследование влияния на него ПАВ проводили по методу Ребиндера (максимального давления пузырька) [4] при температуре 30°C и диаметре капилляра 0.35 мм. В качестве стандартной жидкости использовали деионизированную воду. Давление отрыва пузырька регистрировали диф-

ференциальным резистивным датчиком давления 26РСАFA6D фирмы Honeywell International.

Измерение вязкости катализаторов проводили методом вискозиметрии капиллярными вискозиметрами типа ВПЖ-3^[2], внутренние диаметры капилляров которых равны 1.20 и 1.63 мм, а константы вискозиметров 0.4812 и 1.633 мм²/с² соответственно (заводскую калибровку проверяли по приготовленным стандартам глицерин–вода). Исследуемый раствор катализатора предварительно термостатировали в емкости хранения, что позволяло сократить время термостатирования в вискозиметре. Термостатирование осуществляли термостатом фирмы Lauda.

Измерение вязкости проводили в интервале температур от +6 до +90°С. Стабильность термостатирования (температуры) в интервале 4–22°С составляла ±0.1°С, от 22 до 75°С ±0.05°С, а от 75 до 90°С ±0.1°С.

Динамическую вязкость раствора катализатора рассчитывали по формуле:

$$\eta = K \times t \times d,$$

где η – вязкость жидкости, мПа·с; K – константа вискозиметра, мм²/с²; t – время истечения жидкости, с; d – плотность жидкости, г/см³.

Температуры застывания растворов катализаторов определяли по ГОСТ 20287-91^[3]. Для определения температуры застывания использовали охлаждающие смеси NaCl–лед, CaCl₂·6H₂O–лед, вода–лед. Вариации компонентов позволяли варьировать температуры смесей.

Определение плотности катализаторов проводили по ГОСТ 18995.1-73^[4] с помощью пикнометров типа ПЖ-2, объемом 5 и 10 мл. Интервал температур определения плотности от +4 до +80°С с точностью 0.05°С.

В качестве модельных смесей углеводородов использовали гидроочищенное дизельное топливо (40.9% вес.), авиационный керосин ТС-1 (35.7% вес.) и прямогонный бензин (23.4% вес.).

Количественный анализ содержания катализаторов, вводимых в модельные смеси, и устойчивость во времени образующихся дисперсных систем (эмульсий), полученных после смешения, оценивали по содержанию меди методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре с зеемановской коррекцией фона Квант-Z.ЭТА (ООО «Кортэк») с электротермической атомизацией пробы и на спектрометре Varian AA240G. Смешение модельных смесей (200±10 мл) и заданного объема катализатора осуществляли лопастной мешалкой ($n = 500$ об./мин)

в течение 5 мин. Отбор проб объемом 2 мл производили пипеткой второго класса точности при глубине погружения 1 см.

Коррозионные свойства растворов катализаторов оценивали по скорости общей коррозии образцов ст. 20 в их среде по ГОСТ 9.908-85^[5]:

$$K_p = K/t, \text{ где } K = (m_0 - m_t) \times 10^4 / S.$$

В данном уравнении: K_p – скорость общей коррозии, г/м²·сут.; t – время испытаний, сут.; K – массовый показатель коррозии, г; m_0 и m_t – начальная и текущая (после удаления коррозионного слоя) массы образцов, г; S – общая поверхность образца, см².

Перед взвешиванием для удаления остатков влаги образцы вакуумировали при температуре 60°С. Взвешивание проводили на аналитических весах ВЛ-210 с точностью 0.1-0.2 мг.

Результаты и их обсуждение

Разрабатываемые катализаторы являются лабильными системами, что связано с возможностью протекания окислительно-восстановительных процессов в самой каталитической системе как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Происходящее при этом изменение лигандного состава, валентного и координационного состояния переходного металла может негативно отражаться на свойствах катализатора, в первую очередь, на его активности и емкости (максимальное поглощение меркаптановой серы на единицу веса катализатора, г S/г kat). В связи с этим, важным являлось выяснение влияния длительности и условий хранения на свойства разрабатываемых катализаторов.

Приведенные в табл. 1 данные иллюстрируют влияние длительности периода хранения катализатора в аэробных условиях в интервале температур 18–30°С на активность катализатора в процессах демеркаптанализации газоконденсатного мазута и нефти месторождения Алибекмола. Хорошо видно, что для исследованной каталитической системы К-2 выдержка даже в течение 350 дней в атмосфере воздуха не приводит к дезактивации катализатора. Так, необходимая полная конверсия сероводорода и легких меркаптанов достигалась после 4 ч контакта как в случае свежеприготовленного катализатора (1), так и выдержанного в течение 350 дней (3) (табл. 1). Подобная картина наблюдалась и при демеркаптанализации нефти.

Промышленное (промысловое) применение разрабатываемых катализаторов предполагает их использо-

^[2] ГОСТ 14363.2-8. Целлюлоза для химической переработки. Метод определения вязкости медно-аммиачного раствора. М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. 7 с.

^[3] ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. М.: Стандартинформ, 2006. 9 с.

^[4] ГОСТ 18995.1-73. Продукты химические жидкие. Методы определения плотности. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 4 с.

^[5] ГОСТ 9.908-85 ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии коррозионной стойкости. М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. 17 с.

вание в различных климатических поясах, что в свою очередь определяет широкий диапазон температур транспортировки и хранения. С целью выяснения влияния указанного фактора на стабильность каталитических систем во времени были проведены допол-

нительные эксперименты. Выдержка катализатора К-2 при температуре 20°C в течение 80 дней не приводила к изменению его фазового состава. После нагрева до комнатной температуры катализатор представлял собой жидкость с вязкостью, близкой к исходной, при этом ак-

Таблица 1. Влияние времени хранения на активность катализатора К-2 в окислительной демеркаптанизации мазута и нефти

№ опыта	$C_{\text{кат}}, \text{ppm}$	$t_1, \text{сут.}$	$t_2, \text{ч}$	$[\text{H}_2\text{S}]_0$	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}]_0$	$V_f/V_{\text{ж}}$	ВКЩ
(1)	115	2	0	37	105	0.4	–
			2	0	34		отс.
			4	0	0		отс.
(2)	124	80	0	44	98	0.4	–
			4	0	0		отс.
(3)	112	350	0	35	102	0.4	–
			4	0	0		отс.
(4)*	104	4	0	38	96	0.4	–
			4	0	0		отс.
(5)	450	2	0	150	144	1.0	–
			6	0	7.9		–
(6)	420	80	0	135	134	1.0	–
			6	0	12.5		–

Примечания:

t_1 – время хранения катализатора; t_2 – время отбора; (1)–(4) – демеркаптанизация газоконденсатного мазута при температуре 90°C; (5), (6) – демеркаптанизация нефти при температуре 55°C; * – катализатор был подвергнут термообработке при температуре 90°C в атмосфере аргона в течение 1 ч с последующей выдержкой (0.5 ч) при постоянном барботаже воздуха через слой катализатора, $T = 25^\circ\text{C}$.

Влияние высоких температур на свойства каталитических систем оценивалось в аэробных и анаэробных условиях. Термообработка при 90°C в атмосфере аргона в течение 1 ч показала, что катализатор подвергается сильному изменению. Визуально наблюдался переход от темно-синей окраски раствора к коричневой, обусловленной присутствием комплексов одновалентной меди с аминами, образующейся в результате восстановления $\text{Cu}(+\text{II})$. Исходная окраска раствора катализатора полностью восстанавливалась после барботажа воздухом при комнатной температуре в течение 30 мин, что связано с реокислением меди. Активность такой термически обработанной и восстановленной каталитической системы практически не отличалась от активности свежеприготовленного катализатора (табл. 1, (4)*).

Термообработка катализатора в аэробных условиях при 90°C и таком же времени контакта не приводила к изменению окраски, характерной для высокого содержания комплексов $\text{Cu}(+\text{I})$ с аминами. Охлаждение катализатора в атмосфере воздуха до температуры -20°C и выдержка в течение 10 суток также не приводили к изменению начальной активности.

Высокая активность и емкость катализатора, сохранение исходных каталитических свойств во времени являются основными, но не единственными характеристиками, определяющими возможность промышленного применения катализаторов. К ним

также относятся реологические и поверхностные свойства катализаторов на основе водорастворимых солей меди и МЭА. Первые определяют характеристики соединительных коммуникаций, дозирующей аппаратуры, диспергирующих устройств при введении катализатора в реакционный объем, которым в промышленных условиях является трубопровод с транспортируемым сырьем.

Поверхностные свойства (поверхностное натяжение – σ , дин/см) раствора катализатора определяют его совместимость с углеводородным сырьем, возможность образования эмульсий в углеводородах, их агрегативную и седиментационную устойчивость. Исходный катализатор представляет собой раствор хелатных комплексов солей меди с МЭА в полярных средах (H_2O , МЭА) и характеризуется высоким значением поверхностного натяжения (58–60 дин/см) (рис. 1), что существенно выше поверхностного натяжения природных углеводородов – например, для нефти эта величина лежит в пределах 28–30 дин/см. Снижение поверхностного натяжения раствора катализатора достигается введением ПАВ.

Кривая изотермы поверхностного натяжения, представленная в координатах $\sigma - \lg C$, имеет типичный для таких зависимостей характер (рис. 1). Наибольшее изменение величины поверхностного натяжения наблюдается в интервале концентраций ПАВ 0.01–0.1% мас. Дальнейшее увеличение содер-

жания ПАВ в интервале 0.1–1% мас. сопровождается менее резким изменением поверхностного натяжения. Выбранный для формирования катализатора интервал концентраций ПАВ (0.25–0.75% мас.) обусловлен, с одной стороны, достижением величины σ , близкой к σ_c , типичной для нефтей (28–30 дин/см). С другой стороны, он обеспечивает агрегативную и седиментационную устойчивость образующихся эмульсий катализатора, которая может снижаться в результате частичного растворения или мицеллообразования ПАВ. Применение более высоких концентраций ПАВ может приводить к нежелательному пенообразованию при загрузке катализатора в транспортные емкости и емкости дозирования.

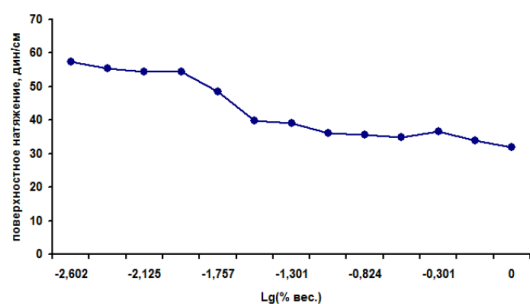


Рис. 1. Изотерма σ (lgC) раствора ПАВ на границе раствор катализатора – воздух. Катализатор К-2 (10% мас. $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, 8% мас. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \times \text{H}_2\text{O}$, 20% мас. H_2O , 62% мас. МЭА); $T = 30^\circ\text{C}$.

На рис. 2 представлена зависимость расчетного содержания ионов меди, введенных в модельные смеси углеводородов, от найденного экспериментально. Как видно, прямая пропорциональная зависимость сохраняется вплоть до концентрации меди 40 мг/л, что свидетельствует о малом масштабе сегрегирования [5] и однородном распределении катализатора в углеводородной смеси. Дальнейшее увеличение количества вводимого в углеводородную среду раствора катализатора не приводит к заметному росту аналитически определяемой концентрации металла, и система характеризуется расслоением.

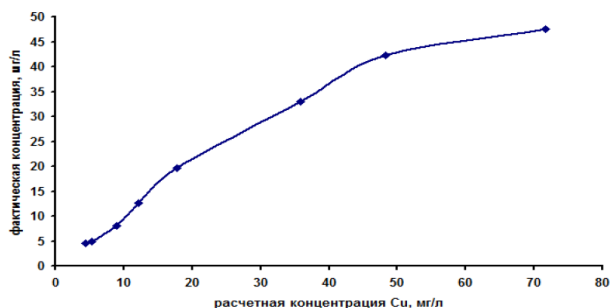


Рис. 2. Зависимость фактического содержания ионов меди от расчетной концентрации. Катализатор К-2 (0.75% мас. ПАВ); $T = 30^\circ\text{C}$.

Также была проведена оценка изменения содержания меди в углеводородах во времени, отражающая агрегативную и седиментационную устойчивость образующихся эмульсий. На рис. 3 представлена зависимость изменения концентрации ионов меди во времени для катализаторов с различным содержанием ПАВ: 0; 0.25; 0.75% мас. и двух концентраций катализатора, соответствующих содержанию меди в углеводородной смеси 18.0 и 30.0 мг/л.

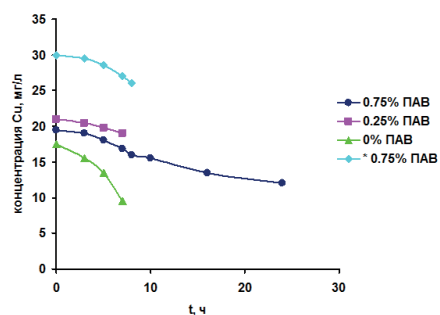


Рис. 3. Зависимость содержания Cu в модельной углеводородной смеси от времени. Катализатор К-2; $T=30^\circ\text{C}$; * – % мас. содержание ПАВ в исходном растворе катализатора.

Как следует из представленных данных, введение в раствор катализатора ПАВ значительно повышает устойчивость образующихся эмульсий. Так, начальная концентрация меди 18.0 мг/л практически не изменяется в течение 7 ч при концентрациях ПАВ 0.25 и 0.75% мас. Тогда как в отсутствие ПАВ содержание Cu снижается почти в 2 раза при той же экспозиции и высоте отбора пробы (рис. 3). Также можно отметить, что увеличение концентрации содержащего ПАВ катализатора до 30 мг/л по содержанию меди не приводит к существенному ускорению параллельно протекающих процессов агрегации и седиментации.

Полученные результаты также показывают, что при введении в модельные смеси углеводородов сильнополярных растворов катализаторов удается добиться однородного смешения на макроскопическом уровне даже в отсутствие ПАВ (рис. 3). Это может быть связано с присутствием в углеводородных смесях поверхностно-активных веществ. Введение ПАВ существенно расширяет концентрационные пределы и значительно увеличивает стабильность эмульсий катализатора.

Другими важными эксплуатационными характеристиками катализатора являются вязкость раствора, температура потери текучести и плотность. Ключевой стадией промышленного процесса демеркаптанализации, от которой в наибольшей степени зависит эффективность очистки, является стадия введения раствора катализатора (диспергируемая среда). Как было показано выше, в статических условиях смешения (перемешивание катализатора и модельной смеси лопастной мешалкой) возможно формирование однородных,

устойчивых во времени эмульсий катализатора (рис. 3).

При динамических условиях смешения компонентов с различными плотностями (плотность раствора катализатора лежит в пределах 1.06–1.14 г/см³, в зависимости от содержания солей переходного металла и температуры) и малом времени пребывания в зоне смешения значительно возрастают требования к аппаратному оформлению и реологическим свойствам раствора катализатора, позволяющим предотвратить коалесценцию капель раствора катализатора, расслаивание реакционной смеси и добиться ее однородности. Интенсификация процессов смешения в динамических условиях может быть достигнута при использовании системы ввода необходимой конструкции (форсунки) [6] и многосекционных диффузор-конфузорных турбулентных смесителей, в которых возникают также зоны циркуляции, способствующие смешению [7].

Другими параметрами, позволяющими интенсифицировать процесс гомогенизации, являются снижение межфазного поверхностного натяжения на границе раствор катализатора – углеводород и вязкости диспергируемой фазы.

Разрабатываемые каталитические системы представляют по своей природе растворы электролитов в полярных средах. Известно, что растворение солей переходных металлов в воде сопровождается увеличением вязкости. Например, при концентрации сульфата меди 19.0% мас. в воде величина динамической вязкости равна 31.5 мПа×с при 20°C [8]. Аналогичная картина наблюдается и при растворении хлоридов, ацетатов и нитратов меди. На рис. 4 представлены зависимости изменения динамической вязкости растворов катализаторов от содержания H₂O при сохранении концентрации CuCl, равной начальной.

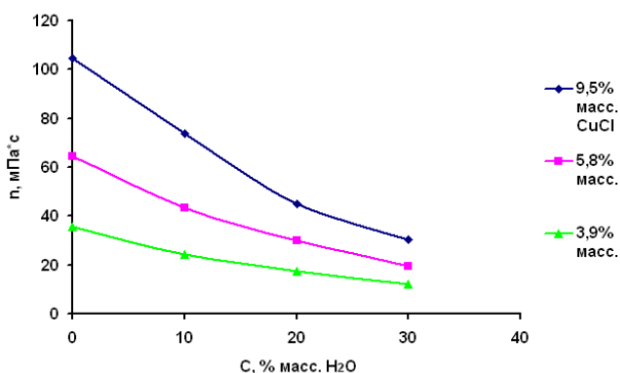


Рис. 4. Влияние содержания воды на динамическую вязкость растворов катализаторов на основе CuCl. T = 25°C.

Вязкость раствора исходного катализатора (104 мПа×с), представляющего собой раствор оксихлорида меди, образующегося при окислении CuCl (9.5% мас.) в среде МЭА, приблизительно в 5

раз превышает вязкость аминспирта. Уменьшение концентрации CuCl сопровождается заметным падением динамической вязкости. Однако снижение концентрации менее 3.9% мас. нецелесообразно, так как приводит к уменьшению активности катализатора и, как следствие, к уменьшению скорости и глубины демеркаптанизации, при одинаковом времени контакта [1, 2]. Введение в систему воды при постоянной концентрации оксихлоридов меди, образующихся в ходе формирования катализаторов, приводит к понижению вязкости для всех каталитических систем на основе CuCl. Так, при концентрации CuCl 9.5% мас. и содержании воды 20–30% мас. динамическая вязкость лежит в пределах 45–30 мПа×с. Дальнейшее увеличение содержания разбавителя приводит к уменьшению содержания активного сокомпонента МЭА, что приводит, с одной стороны, к снижению каталитической активности, а с другой, к проявлению коррозионных свойств раствора катализатора. Аналогичная картина зависимости вязкости от содержания воды наблюдалась и для каталитических систем на основе сульфатов и ацетатов меди (К-2). Влияние температуры на вязкостные свойства растворов изучалось в интервале температур 6–70°C.

Зависимости $\ln \eta/\eta_0 - E/RT$ (где η – динамическая вязкость, мПа×с; E – энергия активации вязкого течения, ккал/моль) (не показаны), имеют линейный характер в интервале температур 25–70°C для всех концентраций воды (от 0 до 30% мас.). Величина энергии активации вязкого течения для системы, не содержащей воду, равна 12.5±0.5 ккал/моль и убывает по мере увеличения содержания разбавителя. Так, при содержании воды 30% мас. E = 10.5±0.5 ккал/моль. Для системы на основе сульфата и ацетата меди при содержании воды 20% мас. энергия активации составляет 11.0±0.5 ккал/моль.

Более сложная картина зависимости вязкости от температуры наблюдалась в интервале температур 6–25°C. Для системы на основе только МЭА наблюдалось сильное отклонение от линейной зависимости. Так, раствор катализатора практически терял подвижность при температуре +6°C, а при температуре 14°C величина вязкости раствора составляла 340 мПа×с. Такое поведение каталитической системы связано с высокой температурой замерзания моноэтаноламина (10.3°C). Введение воды позволяет снизить вязкость и существенно расширить температурный диапазон сохранения текучести растворов катализаторов. В случае катализатора К-2 при содержании воды 20% мас. вязкость раствора составляет 140 мПа×с при +6°C, при этом до температуры -22°C раствор катализатора сохраняет подвижность. Увеличение концентрации H₂O до 30% мас., при сохранении содержания солей, позволяет расширить температурный интервал текучести до -30°C.

Важным условием практического (промышленного) применения разрабатываемых катализаторов является отсутствие коррозионной активности их растворов. Это связано с тем обстоятельством, что основная часть транспортной, реакторной и коммуникационной аппаратуры в процессах нефтедобычи и переработки изготавливается из низкостабильной в агрессивных средах углеродистой стали марок ст. 2, ст. 3, ст. 20 и их модификаций. В табл. 2 приведены результаты коррозионных испытаний ряда известных активных катализаторов окислительной демеркаптанализации [9] и разрабатываемых катализаторов с определением скорости общей коррозии по потере массы. Из приведенных данных видно, что катализаторы на основе $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ и сольватирующих агентов ДМФА или ДМСО проявляют очень высокую коррозионную активность: скорость общей кор-

розии при комнатной температуре лежит в пределах 320–400 и 260–320 $\text{г/м}^2 \times \text{сут.}$ соответственно.

Такая высокая коррозионная активность этих катализаторов требует применения специальных материалов, условий их хранения и использования, что, несмотря на их высокую активность, крайне затрудняет или делает практически невозможным их промышленное применение. Замена ДМФА и ДМСО на МЭА в катализаторах на основе $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ при молярном соотношении МЭА/Cu = 4 снижает коррозионную активность, но уровень ее остается очень высоким и неприемлемым для их практического применения. Увеличение содержания МЭА до соотношения МЭА/Cu = 12 резко снижает коррозионные свойства раствора катализатора, однако, средняя величина скорости коррозии при тридцатидневном испытании лежит в пределах 0.06–0.08 $\text{г/м}^2 \times \text{сут.}$

Таблица 2. Коррозионные испытания катализаторов неэкстракционной окислительной демеркаптанализации (T = 20-22°C)

Катализатор*	Время испытаний, t			
	1 сут.	2 сут.	5 сут.	30 сут.
	Кр, $\text{г/м}^2 \times \text{сут.}$			
М	320	400	360	–
Г	260	320	280	–
К-2	0	–	0	0
К-3	160	–	–	–
К-1	–	–	0	–

* Состав катализаторов:

М: $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (20% мас.), ДМФА (40% мас.), *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (20% мас.), H_2O (20% мас.);

Г: $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (15% мас.), ДМСО (20% мас.), *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (45% мас.), H_2O (20% мас.);

К-2: $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (10% мас.), $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \times \text{H}_2\text{O}$ (8% мас.), МЭА (62% мас.), H_2O (20% мас.);

К-3: $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (10% мас.), МЭА (15% мас.), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (18% мас.), H_2O (57% мас.);

К-1: CuCl (9.5% мас.), МЭА (70% мас.), H_2O (20% мас.), ПАВ (0.5% мас.).

Кр – скорость общей коррозии.

Полная или частичная замена двуххлористой меди на сульфатные, ацетатные производные меди или использование оксихлорида меди, образующегося при формировании катализатора из CuCl(I) , приводит к практически полному исчезновению корро-

зионной активности растворов катализаторов (табл. 2, рис. 5). На рис. 5 представлены образцы стали ст. 20 толщиной $\delta = 1.0$ мм, подвергнутые коррозионным испытаниям в растворах катализаторов различного состава.

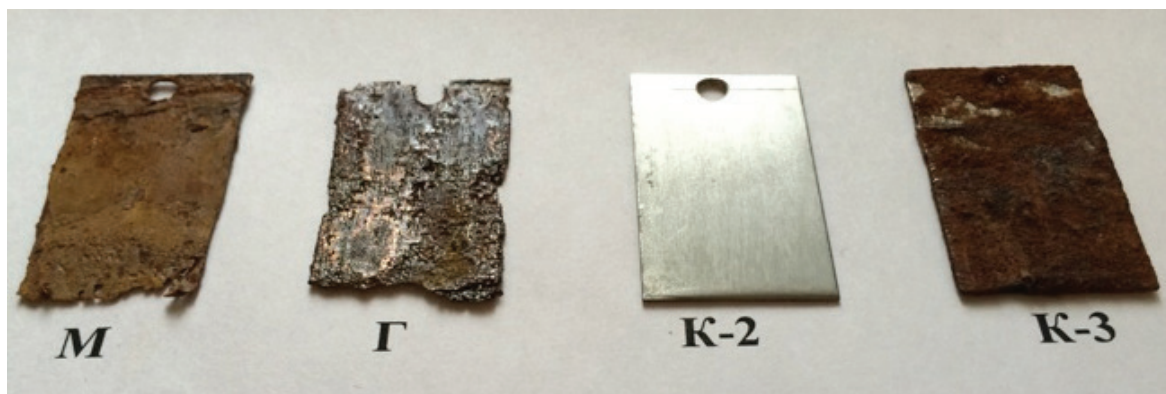


Рис. 5. Образцы стали ст. 20, выдержанные в течение 120 ч в растворах катализаторов (обозначения – см. примечание к табл. 2).

Совокупность полученных результатов достаточно убедительно показывает, что разрабатываемые каталитические системы на основе солей меди и азотсодержащих оснований обладают необходимым комплексом эксплуатационных свойств: постоянством исходной каталитической активности при длительном хранении, термостабильностью, легко варьируемыми реологическими (η) и термодинамическими характеристиками растворов катализаторов (температура потери текучести $T_{пл}$, σ), практически не вызывающими коррозию обычных сталей (ст. 2, ст. 3, ст. 20). Это, наряду с высокой активностью и емкостью (г S/г kat), позволяет сделать вывод, что разрабатываемые каталитические системы промышленно применимы в процессах демеркаптаннизации углеводородного сырья.

Работа выполнялась в соответствии с генеральным соглашением о сотрудничестве и принципах взаимоотношений ИХФ РАН и ООО «НПП «НефтеСинтез».

Список литературы:

1. Гаврилов Ю.А., Плетнева И.В., Силкина Е.Н. // Известия АН. Сер. хим. 2013. № 7. С. 1590–1596.
2. Плетнева И.В., Гаврилов Ю.А., Силкина Е.Н., Исиченко И.В. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 2. С. 99–103.
3. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
4. Химическая энциклопедия / глав. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Большая Росс. энциклопедия, 1992. Т. 3. С. 590.
5. Байзенбергер Дж.А., Себастиан Д.Х. Инженерные проблемы синтеза полимеров. М.: Химия, 1988. 688 с.
6. Захаров В.П., Минскер К.С. // Хим. промышленность. 2003. Т. 80. № 6. С. 38–42.
7. Захаров В.П., Берлин А.А., Монаков Ю.Б., Дебердеев Р.Я. Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов. М.: Наука, 2008. 348 с.
8. Неверная О.Г., Целуйкин В.Н., Соловьева

Н.Д., Целуйкина Г.В. // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2009. № 38. С. 86–90.

9. Тарханова И.Г., Смирнов В.В., Гантман М.Г. Способ очистки нефти, газоконденсата и нефтяных фракций от меркаптанов: пат. 2358004 Рос. Федерация. № 2007144663/04; заявл. 04.12.2007; опубл. 10.06.2009, Бюл. № 16. 6 с.

References:

1. Gavrilov Yu.A., Pletneva I.V., Silkina E.N. // Izvestiya AN. Ser. khim. (Russian Chemical Bull.) 2013. № 7. P. 1590–1596.
2. Pletneva I. V., Gavrilov Yu. A., Silkina E. N., Isichenko I.V. // Vestnik MITHT. 2014. V. 9. № 2. P. 99–103.
3. Karyakin Yu.V., Angelov I.I. Chistye khimicheskie veshchestva (Clean chemical substances). M.: Khimiya, 1974. 408 p.
4. Khimicheskaya enciklopediya (Chemical encyclopedia) / gl. red. I.L. Knunyanc. M.: Bol'shaya Rossijskaya enciklopediya (Great Russian encyclopedia), 1992. V. 3. P. 590.
5. Bajzenberger Dzh. A., Sebastian D.Kh. Inzhenernye problemy sinteza polimerov (Engineering problems of polymer synthesis). M.: Khimiya, 1988. 688 p.
6. Zakharov V.P., Minsker K.S. // Khimicheskaya promyshlennost' (Chemical industry). 2003. V. 80. № 6. P. 38–42.
7. Zakharov V.P., Berlin A.A., Monakov Yu.B., Deberdeev R.Ya. Fiziko-khimicheskie osnovy protekaniya bystrykh zhidkofaznykh processov (Physico-chemical principles of occurrence of fast liquid-phase processes). M.: Nauka, 2008. 348 p.
8. Nevernaya O.G., Tselujkin V.N., Solov'eva N.D., Tselujkina G.V. // Vestnik Saratovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta (Bulletin of Saratov state technical university). 2009. № 38. P. 86–90.
9. Tarkhanova I.G., Smirnov V.V., Gantman M.G. Sposob ochistki nefi, gazokondensata i neftyanykh frakcij ot merkaptanov (Method of refining oil, gas condensate and oil fractions from mercaptans): pat. 2358004 RF. № 2007144663/04; appl. 04.12.2007; post. 10.06.2009, Bull. № 16; 6 p.